



Alkalische Brennstoffzellen - Stand der Technik und neue Entwicklungen -

Erich Gölzow

DLR Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt e.V.
an der Helmholtz-Gemeinschaft

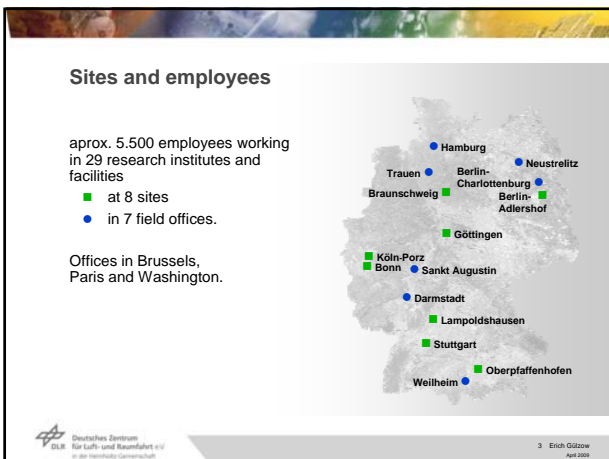


Das DLR ist das Forschungszentrum für Luft- und Raumfahrt
und die Raumfahrtagentur Deutschlands.



DLR Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt e.V.
an der Helmholtz-Gemeinschaft

2 Erich Gölzow
April 2008

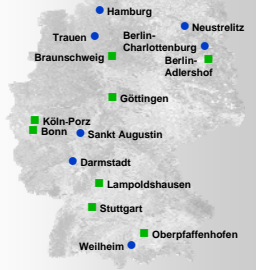


Sites and employees

aprox. 5.500 employees working
in 29 research institutes and
facilities

- at 8 sites
- in 7 field offices.

Offices in Brussels,
Paris and Washington.



DLR Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt e.V.
an der Helmholtz-Gemeinschaft

3 Erich Gölzow
April 2008



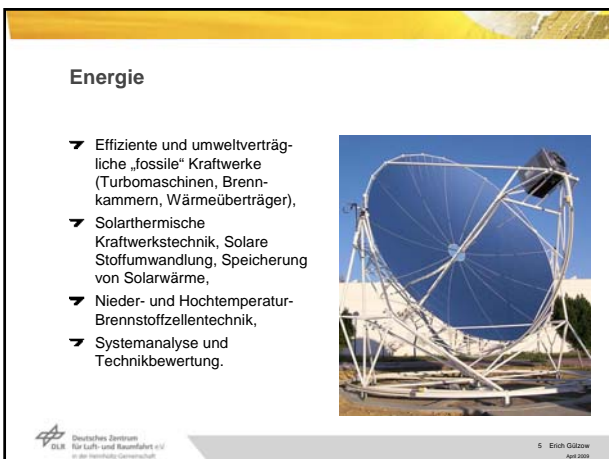
Schwerpunkte

- Luftfahrt
- Weltraum
- Raumfahrtmanagement
- Verkehr
- Energie




DLR Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt e.V.
an der Helmholtz-Gemeinschaft

4 Erich Gölzow
April 2008



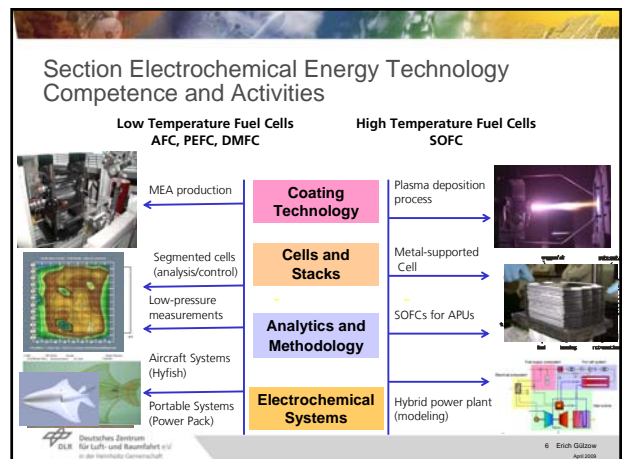
Energie

- Effiziente und umweltverträgliche „fossile“ Kraftwerke (Turbomaschinen, Brennkammern, Wärmeüberträger),
- Solarthermische Kraftwerkstechnik, Solare Stoffumwandlung, Speicherung von Solarwärme,
- Nieder- und Hochtemperatur-Brennstoffzellentechnik,
- Systemanalyse und Technikbewertung.



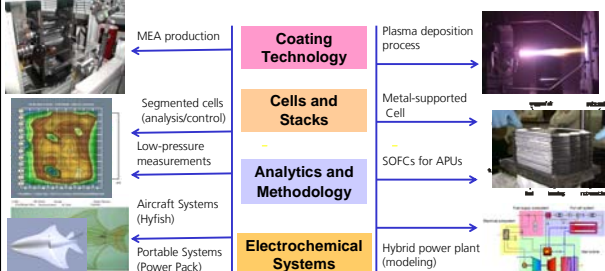
DLR Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt e.V.
an der Helmholtz-Gemeinschaft

5 Erich Gölzow
April 2008



Section Electrochemical Energy Technology Competence and Activities

Low Temperature Fuel Cells AFC, PEFC, DMFC		High Temperature Fuel Cells SOFC
MEA production	Coating Technology Cells and Stacks Analytics and Methodology Electrochemical Systems	Plasma deposition process
Segmented cells (analysis/control)		Metal-supported Cell
Low-pressure measurements		SOFCS for APUs
Aircraft Systems (Hyfish)		Hybrid power plant (modeling)
Portable Systems (Power Pack)		



DLR Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt e.V.
an der Helmholtz-Gemeinschaft

6 Erich Gölzow
April 2008

Inhalt

- DLR
- Alkalische Brennstoffzelle
- Vorteile und Risiken
- Ausgewählte Beispiele realisierter AFC
- Hydrocell
- ELOFLUX
- Bipolare AFC / DLR
- Ovonic schnellstart Zelle
- Direkt Ethanol Brennstoffzelle / AEM
- Fazit

- Brennstoffzellen
- Alkalische Brennstoffzelle

Historie Brennstoffzellen

- 1839 - William Grove "hydrogen battery"
- 1930 - F.T. Bacon, first practical fuel cell stack
- 1950 - NASA funds development of SPE, alkaline fuel cells
- 1960 - Alkaline fuel cell (AFC) wins the race to space
- 1970 - Terrestrial fuel cells development continues: PAFC, MCFC, SOFC; AFC left out of US (DOE) program
- 1980 - SPE fuel cell resurrected as PEMFC
- 1990 - PEMFC dominates low temperature fuel cells, makes inroads into cogeneration
- 2000 - AFC returns as leading low cost technology

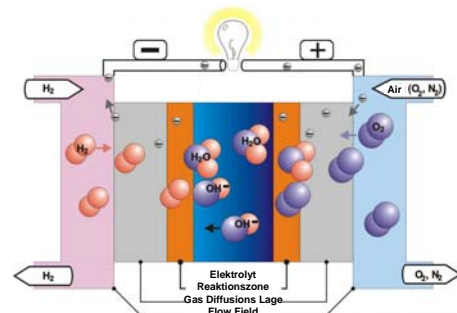
Brennstoffzellen - Typen

Bezeichnung		Betriebstemperatur	theor. Wirkungsgrad	
Alkalische BZ	AFC	30-90 °C	83 %	
Membran BZ	PEFC	60-90 °C	83%	CO empfindlich
Direkt Methanol BZ	DMFC	80-100 °C	80%	CO empfindlich
Phosphorsäure BZ	PAFC	120-220 °C	80%	CO empfindlich
Karbonat Schmelzen BZ	MCFC	660 °C	78%	CO ₂ muss mitgeführt werden
Hochtemperatur BZ	SOFC	800-1000 °C	73%	Nur Vorreformierung Notwendig

Alkalische Brennstoffzellen Reaktionen

Elektrolyt:	Alkalisch	KOH or NaOH
Anodische Reaktion:	$\text{H}_2 + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$	
Kathodische Reaktion:	$\frac{1}{2} \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{OH}^-$	
Betriebs-Temperatur:	20 - 80 °C	
Oxidator:	Luft	
Brennstoffe:	Wasserstoff / Reformat Ammonium / Hydrazin Methanol etc.	

Alkalische Brennstoffzelle



Alkaline Fuel Cell – Alkalische Brennstoffzelle

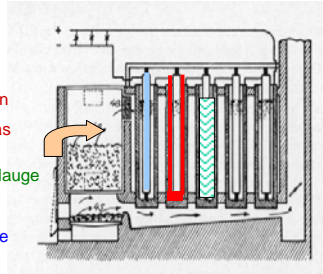
J.H. Reid US-Pat. 736016
17.05.1902

Elektrischer Generator
Tubulares AFC-Design

Anode: Poröse Kohle Röhren
Brennstoff: Kohle-Gas

Elektrolyt: konzentrierte Kalilauge
95° C

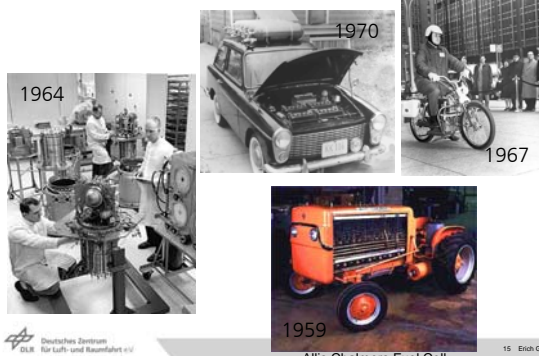
Kathode: Poröse Stahl Röhre
Oxidator: Luft



Bacon



Geschichte der Alkalischen Brennstoffzelle



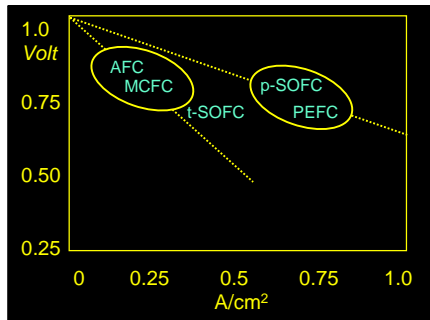
AFC developer	Fuel system	Operating pressure (bar)	Anode catalyst	Cathode catalyst
Bacon	H ₂ -O ₂	45	Ni	NiO
UTC-Apollo	H ₂ -O ₂	3.4	Ni	NiO
UTC-Orbiter	H ₂ -O ₂	4	Pt/Pd	Au/Pt
Elenco	H ₂ -air	Atmospheric	Pt	Pt
Siemens	H ₂ -O ₂	2.2	Ni	Ag
DLR	H ₂ -air	Atmospheric	Ni	Ag

Fuel Cell	Pressure (bar a)	Temperature (°C)	Power (kW)	Weight (kg)	Cell Voltage (V)	Current Density (mA/cm ²)	Stack Power Density (W/kg)	System Power Density (W/kg)
Bacon	45	200	5		0.85 0.8	400 1000		
Apollo	3.4	230	1.5	112	0.85	150		13.5
Space Shuttle Orbiter	4.1	90	12	120	0.86	470	275	100
Orbital Transfer Vehicle	10	125	6.75	8	0.9	1100	1800	840
UTC Advanced Lightweight AFC	13.6	150	300	90	1.0 0.8 0.72	1000 5000 9000	24000	3300
Siemens BZA4	2.2	80	6	215	0.85	300	120	28

Manufacturer	Model	Rated Power (kW)	System Efficiency @ Rated Power	Dimensions (mm)	Weight (kg)	System (W/kg)	System (W/litre)	Hydrogen cylinders to produce 40 kWh
Astris [1]	Model E8	2.4	55%	72x61x61	125	19.2	9.0	4
Astris [1]	Model E7	1.8	55%	58x56x43	54	33.3	13.6	4
Battelle-Heliocentris [2]	Nexa-Air Gen	1	30%*	85x85x48	45	20.4	7.5	7
Hydrogenics [3]	HyPORT-E	3	28%*	97x68x78	410	7.3	5.8	8
Plug Power [4]	Gen CoreST48	5	37%*	112x66x61	227	22.0	11.1	6
Rali On(Avista) [5]	Independence 1000	1	33%*	44x52x64	?	?	6.7	6

[1] Astris Fuel Cells, Astris Energy Inc., October 2004
[2] Battelle-Heliocentris, Inc., November 2003, April 2004
[3] Hydrogenics, Hydrogenics Corporation, August 2004
[4] Plug Power, Plug Power Corporation, The Trade Show, November 2004, April 2006
[5] Rali On(Avista), Fuel Cell Technology Presentation at the Fuel Cell 2004 Conference, Denver, Colorado, June 2004
*estimated from product literature

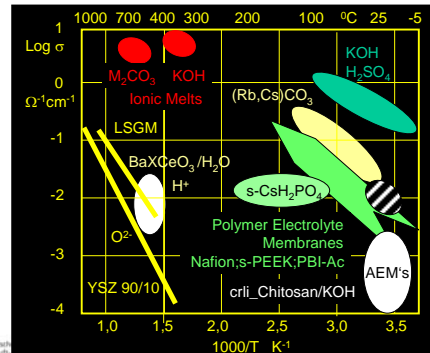
Brennstoffzellen - Stromdichte



DLR Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt e.V. in der Helmholtz-Gemeinschaft

19 Erich Götzow April 2008

Brennstoffzellen - Elektrolyt - Leitfähigkeiten



DLR Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt e.V. in der Helmholtz-Gemeinschaft

20 Erich Götzow April 2008

Vorteile und Risiken bei Alkalischen Brennstoffzellen

Vorteile und Risiken bei Alkalischen Brennstoffzellen

Vorteile:

- Kinetik
- Niedrige Betriebstemperatur
 - Temperatur unter 0 °C führt zu keinen Problemen
- Flüssige Brennstoffe sind möglich und demonstriert worden: Methanol, Hydrazin, Ammonium etc.

Publizierte Risiken:

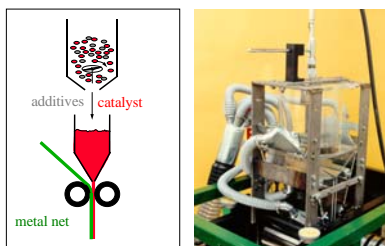
- Kosten
- Leistungsdichte
- Lebensdauer
- CO₂ Verhalten

DLR Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt e.V. in der Helmholtz-Gemeinschaft

DLR Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt e.V. in der Helmholtz-Gemeinschaft

22 Erich Götzow April 2008

Herstelltechnik von Alkalischen Brennstoffzellen Elektroden - gewalzte Elektroden

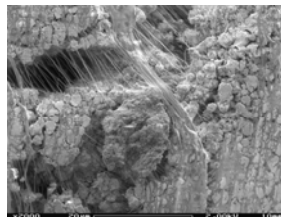


DLR Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt e.V. in der Helmholtz-Gemeinschaft

23 Erich Götzow April 2008

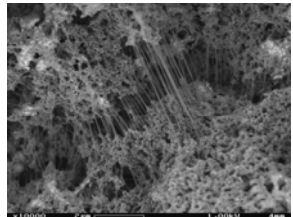
REM-Aufnahmen, Oberfläche:

Silber- GDE 24% PTFE



x 2000

E-TEK-Elektrode 76% PTFE



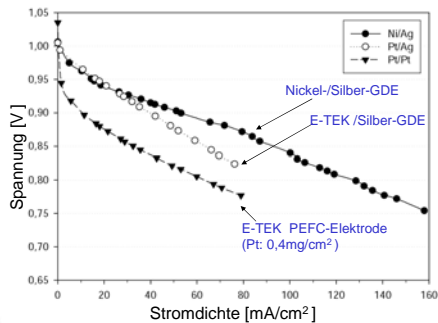
x 10000

DLR Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt e.V. in der Helmholtz-Gemeinschaft

24 Erich Götzow April 2008

Kennlinien verschiedener Elektrodenkombinationen:

- 70°C,
- Einzelzelle,
- IR-korrigiert
- H_2/O_2



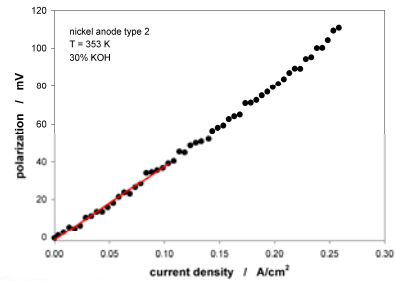
Deutsches Zentrum
für Luft- und Raumfahrt e.V.
in der Helmholtz-Gemeinschaft

25 Erich Gölzow
April 2008

Kennlinie von AFC-Elektroden

Definition der Flächenspezifischen Quelleitfähigkeit

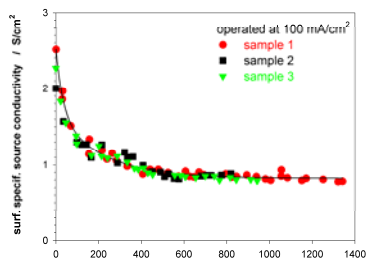
Definition of specific source conductivity



Deutsches Zentrum
für Luft- und Raumfahrt e.V.
in der Helmholtz-Gemeinschaft

26 Erich Gölzow
April 2008

Degradation von AFC-Elektroden Anode – Betriebszeit-Abhängigkeit



Deutsches Zentrum
für Luft- und Raumfahrt e.V.
in der Helmholtz-Gemeinschaft

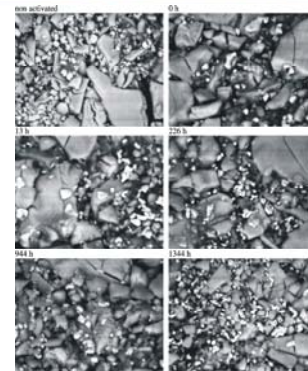
27 Erich Gölzow
April 2008

Alterung von Nickel

Zerfall der Partikel aber auch
Eröffnung neuer
Katalysatoroberflächen

Alterungsmechanismen
konnten zugeordnet
werden
- Partikelzerfall
- PTFE - Zerfall

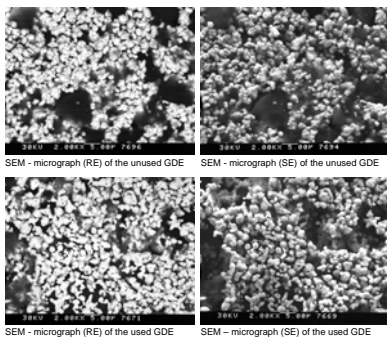
Lebensdauern über
5000 h nachgewiesen



Deutsches Zentrum
für Luft- und Raumfahrt e.V.
in der Helmholtz-Gemeinschaft

28 Erich Gölzow
April 2008

Micrographs imaged by SEM of a new and an used Ag- GDE



Deutsches Zentrum
für Luft- und Raumfahrt e.V.
in der Helmholtz-Gemeinschaft

29 Erich Gölzow
April 2008

Degradation von AFC-Elektroden Anode Ergebnisse

- Zerfall des Nickel Katalysators durch Wasserstoff – Wasserstoffversprödung
- Zerfall von PTFE – Veränderung der elektrochemischen Eigenschaften durch Veränderung der Transportmechanismen
- Veränderung der Zusammensetzung



Deutsches Zentrum
für Luft- und Raumfahrt e.V.
in der Helmholtz-Gemeinschaft

30 Erich Gölzow
April 2008

Degradation von AFC-Elektroden Kathode Ergebnisse

- Der Silberkatalysator wird eben, Verlust von Oberfläche
- Zerfall von PTFE
- Veränderung der Zusammensetzung

Mythos : CO₂ Problem

Viele Publikationen beschreiben:

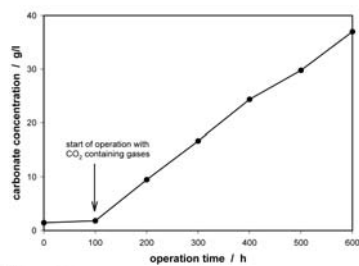
CO₂ ist ein Hauptproblem der AFC und dadurch ist dieser Brennstoffzellentyp nur für die Raumfahrt oder Luftunabhängige Systeme geeignet

Dies ist nur richtig für sehr alte Brennstoffzellentechnik der AFC!

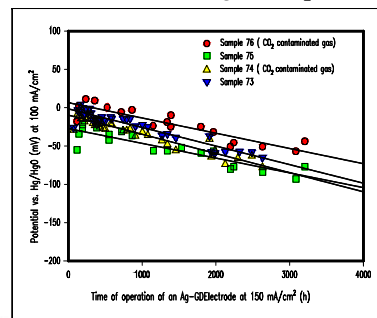
Was soll passieren bei belasteten AFCs ?

Das Karbonat soll Poren verstopfen
Die Oberfläche wird passiviert – keine Feinstruktur mehr
Transportmechanismen funktionieren nicht mehr

Degradation von AFC-Elektroden Experimentelle Untersuchung der CO₂ Abhängigkeit



Degradation von AFC-Elektroden Experimentelle Untersuchung der CO₂ Abhängigkeit

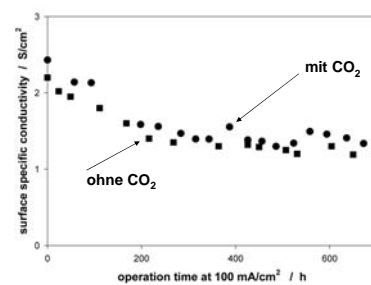


Degradation von AFC-Elektroden Experimentelle Untersuchung der CO₂ Abhängigkeit

- C1s-Spectrum im Tiefenprofil von zwei Ag-Elektroden
- Oben: nur Sauerstoff
- Unten: Sauerstoff und CO₂



Veränderung der spezifischen Quell-Leitfähigkeit bei Ni – Anoden beim Brennstoffzellenbetrieb mit und ohne Kohlendioxid



Degradation von AFC-Elektroden

Experimentelle Untersuchung der CO_2 Abhängigkeit

- CO_2 verändert nicht das elektrochemische Verhalten
- Karbonat wird nicht im Elektrolyt gespeichert
- In den Elektroden findet man kein Karbonat
- Betriebszeiten bis zu 5000 h mit 5% CO_2 in O_2 wurden gezeigt

CO_2 Problem konnte durch neue Elektroden Strukturen gelöst werden

Alkalische Brennstoffzellen können ohne CO_2 Reinigung betrieben werden

AFC Elektroden können kostengünstig hergestellt werden

- Bisherige Stackkonzepte waren aber Monopolar !

➤ Ausgewählte Beispiele realisierte AFC

AFC von Kordesch



Shuttle Fuel Cell



ZEVCO / ZETEK



ZETEK - Systeme



DLR Deutsches Zentrum
für Luft- und Raumfahrt e.V.
an der Technischen Universität

43 Erich Götzow
April 2008

Scottish Fuel Cell Consortium



DLR Deutsches Zentrum
für Luft- und Raumfahrt e.V.
an der Technischen Universität

44 Erich Götzow
April 2008

Alkaline Fuel Cell Astris Energi Inc. - Mississauga / Canada



Astris Model E7 AFC Golf Car Generator



DLR Deutsches Zentrum
für Luft- und Raumfahrt e.V.
an der Technischen Universität

45 Erich Götzow
April 2008

Alkaline Fuel Cell ACME / MKU Astris Energi Inc. - Mississauga / Canada



DLR Deutsches Zentrum
für Luft- und Raumfahrt e.V.
an der Technischen Universität

46 Erich Götzow
April 2008

Alkaline Fuel Cell ACME / MKU Astris Energi Inc. - Mississauga / Canada



Astris POWERSTACK™ Technology
MC250 - 300W Module
2.4 kW POWERSTACK™ Assembly

DLR Deutsches Zentrum
für Luft- und Raumfahrt e.V.
an der Technischen Universität

47 Erich Götzow
April 2008

Independent Power



6 kW

Allianz mit
E-Vision Belgien

DLR Deutsches Zentrum
für Luft- und Raumfahrt e.V.
an der Technischen Universität

48 Erich Götzow
April 2008

AFC Energy



➤ Hydrocell - System

Alkaline Fuel Cell Hydrocell - Finnland



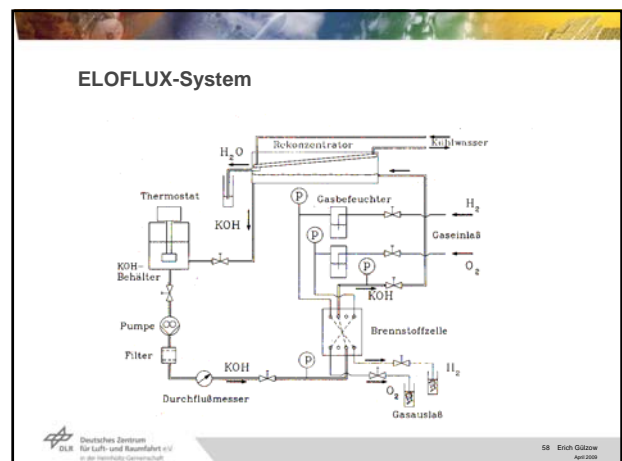
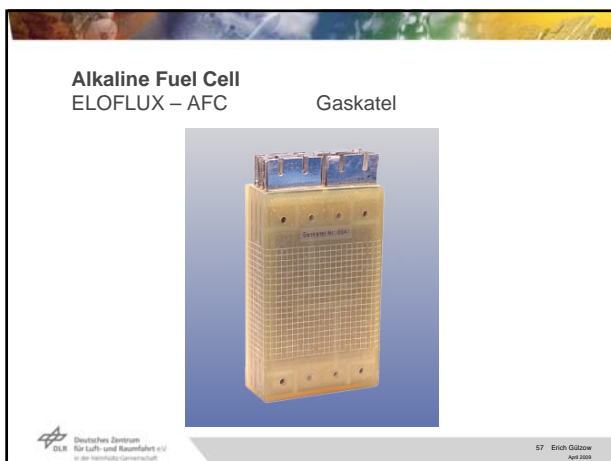
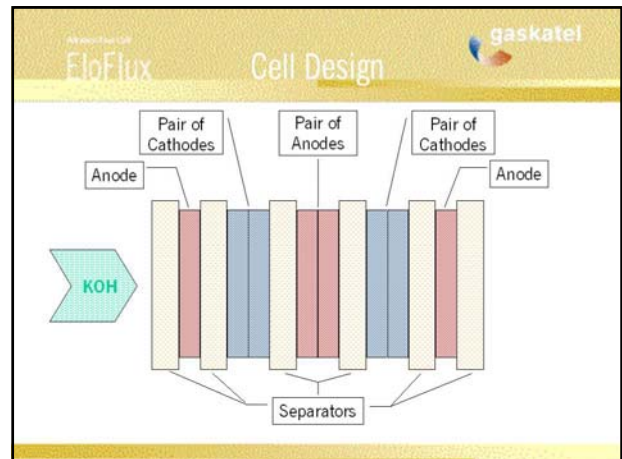
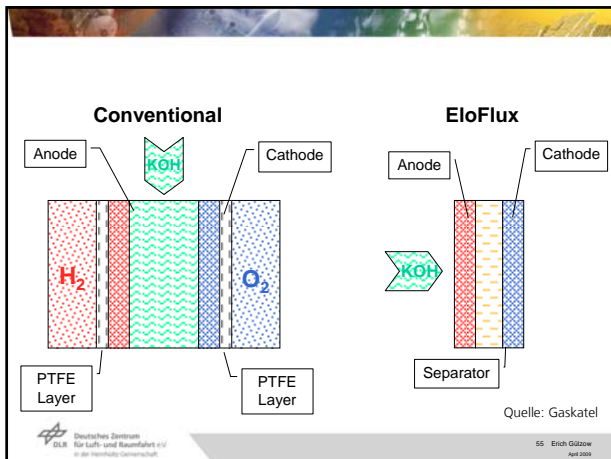
Alkaline Fuel Cell Hydrocell - Finnland

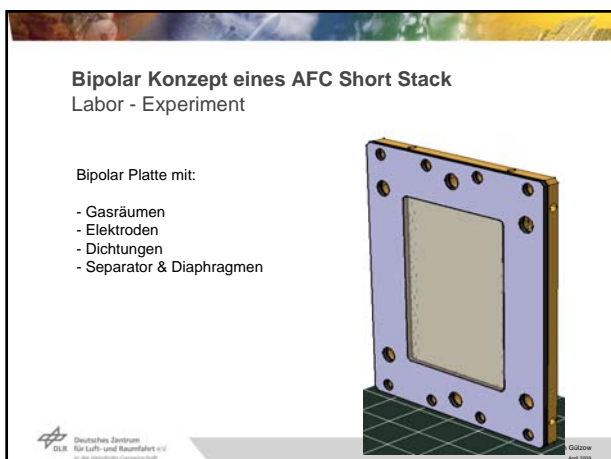
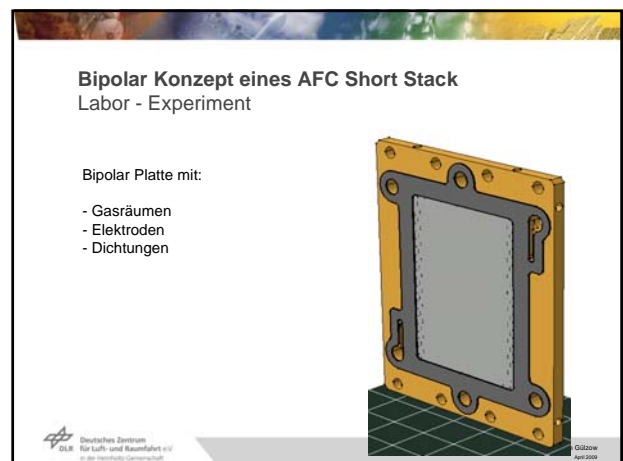
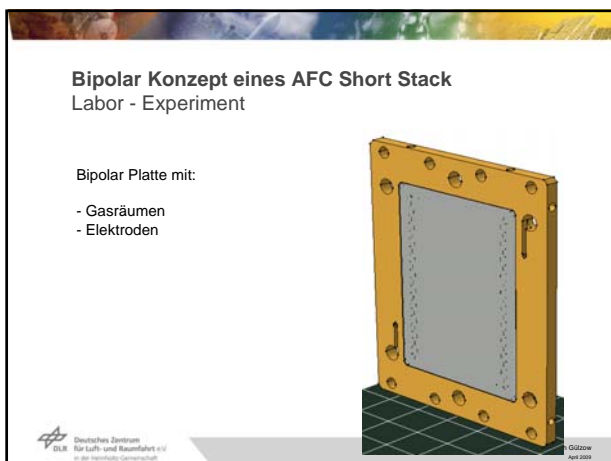
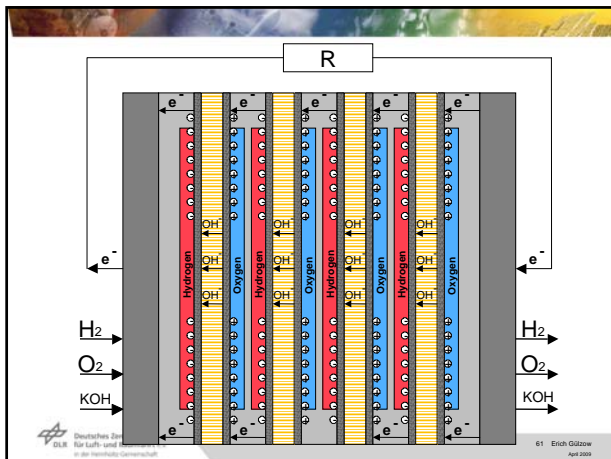


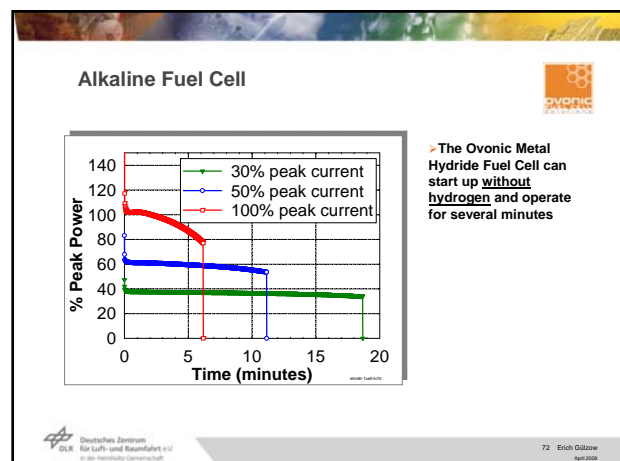
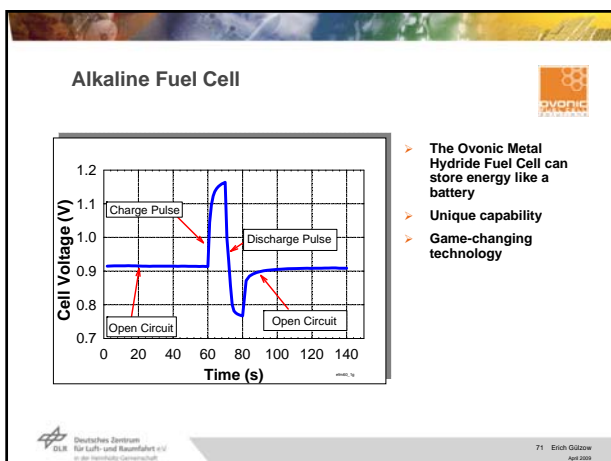
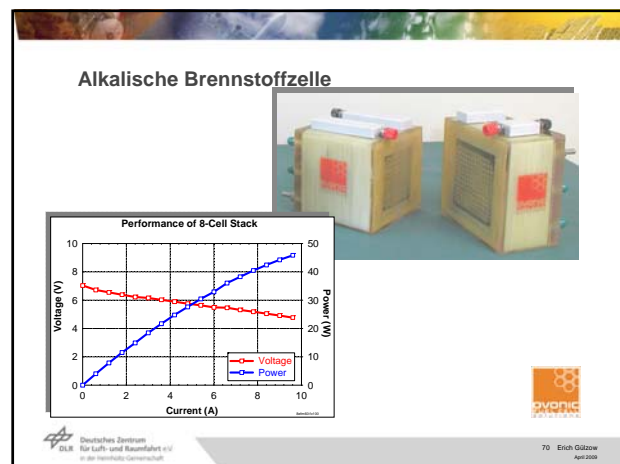
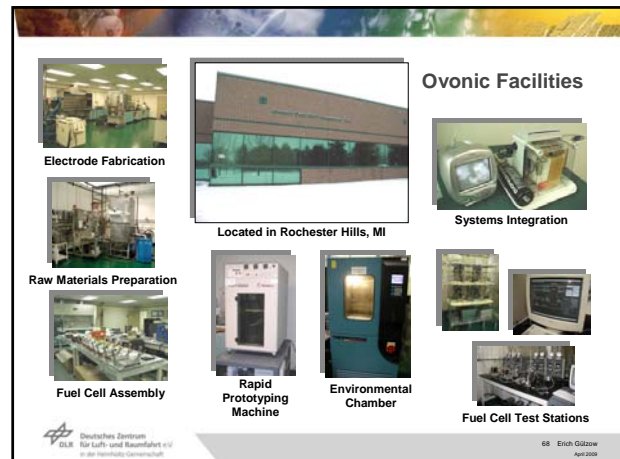
Alkaline Fuel Cell Hydrocell - Finnland

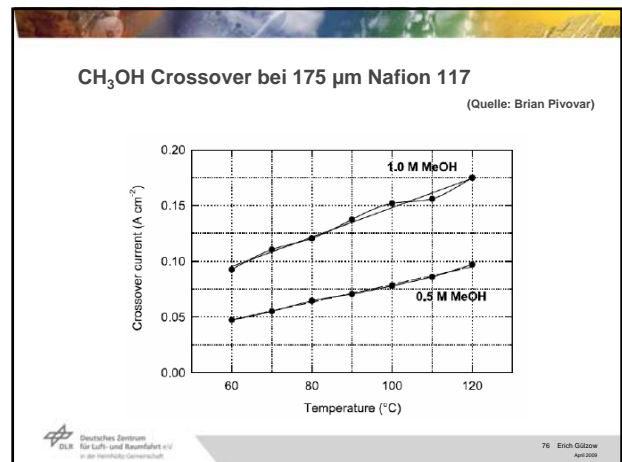
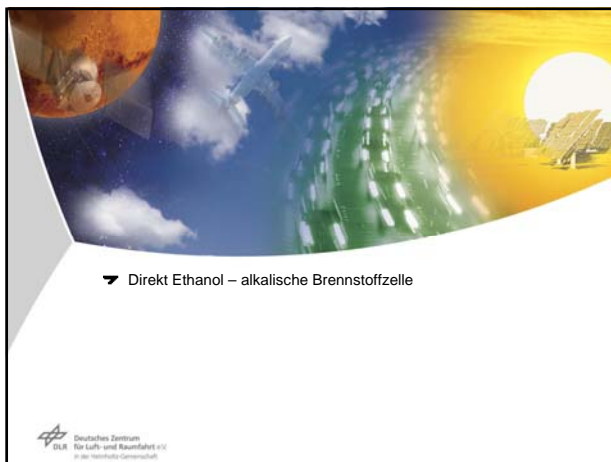
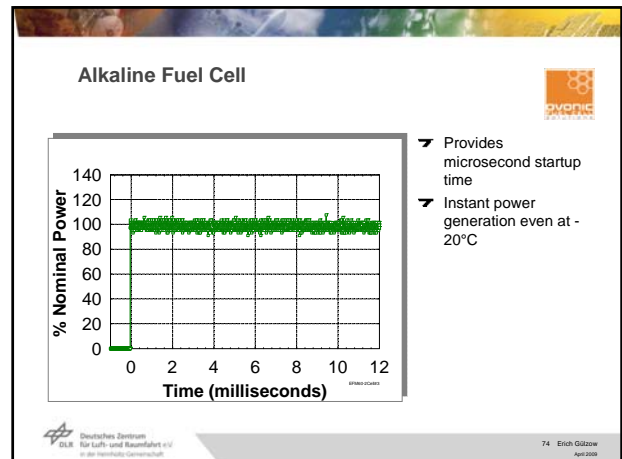
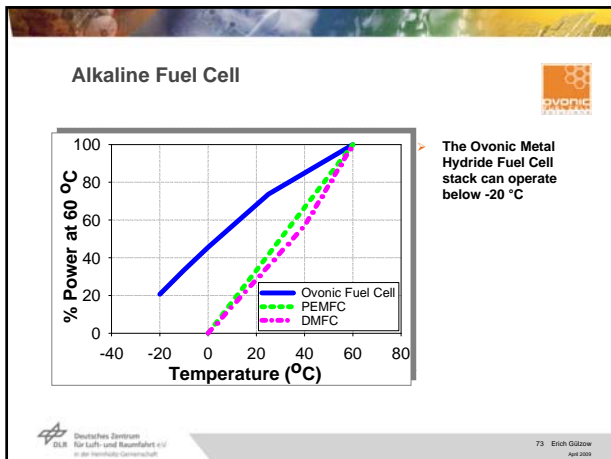


➤ ELOFLUX Zelle









Ethanol Brennstoffzelle mit PEFC

■ literature data with Nafion 117®:

from: H.A. Gasteiger & J. Garche, in: *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Wiley, 2nd Ed. (2007), in press

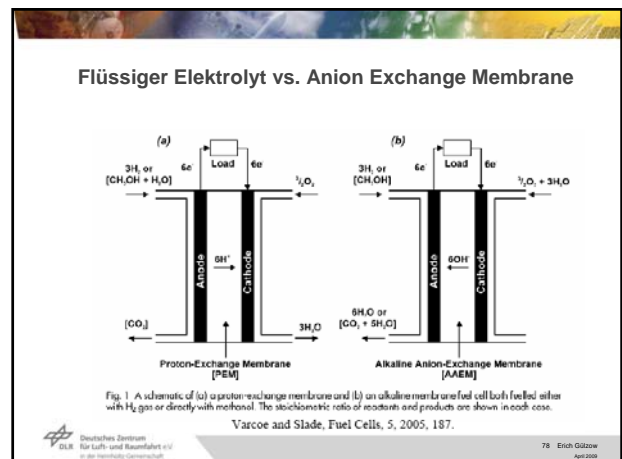
T_{cell} °C	c_{eth} mol/l	P_{ref} kPa _{abs}	i_{ref}	anode catalyst	cath. catalyst	loading _{anode} mgPt/cm ²	loading _{cath.} mgPt/cm ²	0.5V performance W/cm ²	0.4V performance W/cm ²	Ref	
90	0.75	300	5	60%wt Pt ₁ Ru ₃ /C	Pt-black	1.0	4.0	0.11	45	18	[1]
90	0.75	300	2	60%wt Pt ₁ Ru ₃ /C	Pt-black	1.0	4.0	0.17	29	18	[1]
80	0.5	300	7 ⁽¹⁾	Pt ₁ Ru ₃ -black	Pt-black	$\Sigma_{anode/cath.} \approx 2.6$		0.06	43	11	[2]
100	0.5	300	7 ⁽¹⁾	Pt ₁ Ru ₃ -black	Pt-black	$\Sigma_{anode/cath.} \approx 2.6$		0.10	26	15	[2]
110	1.0	300	7 ⁽²⁾	85%wt Pt ₁ Ru ₃ /C	85%wt Pt/C	$\Sigma_{anode/cath.} \approx 2.0$		0.04	50	09	[3]
90	0.5	150	>5	PtRu ⁽¹⁾	Pt-black	≈ 0.7	4.0	0.05	94	09	[4]

⁽¹⁾ the air stoichiometry was only referred to as "high" and no specific value was given
⁽²⁾ air stoichiometry was not specified
⁽³⁾ the used PtRu catalyst was suspended w/v; composition (assumed 1:1 atomic ratio in above calculations) and support (black or C-supported)

[1] M.P. Hugerth et al., *Plat. Met. Rev.* 46 (2002) 146
 [2] S.C. Thomas et al., *Electrochim. Acta* 47 (2002) 3741
 [3] R. Dillen et al., *J. Power S.* 127 (2004) 112
 [4] M. Bickel and W. Pivovar, *J. Power S.* 84 (1999) 161

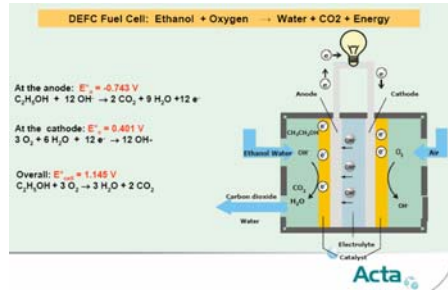
Deutsches Zentrum
für Luft- und Raumfahrt e.V.
DLR in der Helmholtz-Gemeinschaft

77 Erich Götzow
April 2008



Ethanol Brennstoffzelle

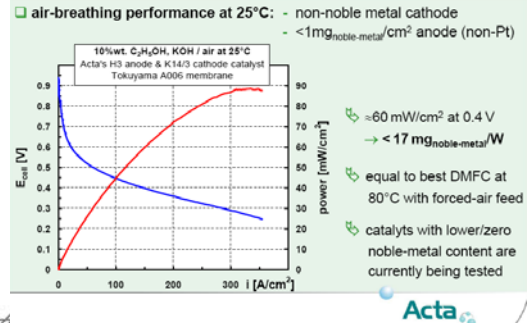
(Quelle: ACTA, Ren)



DLR Deutsches Zentrum
für Luft- und Raumfahrt e.V.
an der Technischen Universität

79 Erich Götzow
April 2008

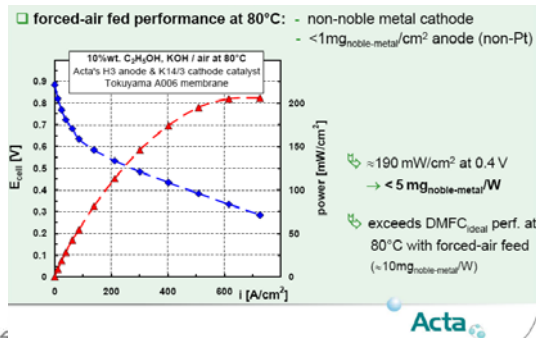
Ethanol mit AEM



DLR Deutsches Zentrum
für Luft- und Raumfahrt e.V.
an der Technischen Universität

80 Erich Götzow
April 2008

Ethanol mit AEM



DLR Deutsches Zentrum
für Luft- und Raumfahrt e.V.
an der Technischen Universität

81 Erich Götzow
April 2008

Zusammenfassung Alkalische Brennstoffzellen:

- Alkalische Brennstoffzellen haben Vorteile, da preiswerte Katalysatoren eingesetzt werden können und durch den flüssigen Elektrolyt eine einfache Kühlung möglich ist.
- AFC kann mit verschiedensten Brennstoffen betrieben werden (gas- oder flüssig (Ammoniak / Methanol / Wasserstoff / Reformat))
- AFC ist erfolgreich demonstriert und eingesetzt worden
- Luft ist als Oxidator möglich (kein CO₂ Problem)
- Betrieb ist bei niedrigen Temperaturen möglich, kein Einfrieren bei 0 °C
- Startup innerhalb kürzester Zeit (msec) bei speziellen Zellen
- Einige Firmen gehen an den Markt – sind am Markt

DLR Deutsches Zentrum
für Luft- und Raumfahrt e.V.
an der Technischen Universität

82 Erich Götzow
April 2008

Anwendungen – Brennstoffzellen Typ

Ist die AFC die Lösung für alle Anwendungen ?

- Für jede Anwendung gibt es die am besten geeignete Brennstoffzelle
- Die Alkalische Brennstoffzelle ist preiswert aber *nicht sehr klein*, schnell – Temperaturtolerant – für Nischen entwickelt

Vorschlag:

- AFC – Hausenergie / dezentrale Energieversorgung bis 100 kW
- PEFC – mobile Anwendung
- MCFC – BHKW Anwendung großer Leistung
- SOFC – Großkraftwerke

DLR Deutsches Zentrum
für Luft- und Raumfahrt e.V.
an der Technischen Universität

83 Erich Götzow
April 2008